9. English Abstract of Japanese Unexamined Patent Publication No. 1997(Hei 9)-241427 provided by Derwent WPI

1/7/6 DIALOG (R) File 352: Derwent WPI (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011532475

WPI Acc No: 1997-508956/199747

Tread rubber composition used for stud-less tyres - comprises diene rubber containing natural and synthetic diene rubber, and silicone

Patent Assignee: SUMITOMO RUBBER IND LTD (SUMR)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Applicat No Wcck Date Kind Date 19970916 JP 9656568 19960313 199747 B JP 9241427 Α

Priority Applications (No Type Date): JP 9656568 A 19960313

Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg Main Irc
7 C08L-007/00

Abstract (Basic): JP 9241427 A

A tread tyre composition (X) used for studless tyres comprises (A) 100 pts.wt. of a diene rubber comprising natural rubber and/or a synthetic diene rubber and (B) 0.5-40 pts.wt. of a silicone polymer.

ADVANTAGE - (X) has a high gripping action on ice.

Derwent Class: A11; A12; A26; A95

International Patent Class (Main): C08L-007/00

International Patent Class (Additional): C08L-009/00; C08L-007/00;

C08L-083-04

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-241427

技術表示箇所

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl.6

識別記号 LBM

庁内整理番号

FΙ

C08L 7/00

9/00

C08L 7/00 LBM

// (C08L 7/00 83: 04)

9/00

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平8-56568

平成8年(1996)3月13日

(71)出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72)発明者 水野 洋一

明石市魚住町清水41-1 工又406

(72)発明者 角丸 一夫

神戸市北区筑紫が丘5丁目2-9

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 スタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 氷上面でのグリップ性に優れたスタッドレス タイヤを得ることのできるトレッドゴム組成物を提供す ること。

【解決手段】 スタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成 物は、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムのうちの少なく とも1種からなるジエン系ゴム100重量部と、シリコ ーン系高分子0.5~40重量部とを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】天然ゴムおよびジエン系合成ゴムのうちの少なくとも1種からなるジエン系ゴム100重量部と、シリコーン系高分子0.5~40重量部と、を含む、スタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

【請求項2】前記シリコーン系高分子は100μm以下の平均粒子径を有する、請求項1に記載のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

【請求項3】前記シリコーン系高分子はシリコーンゴム および/またはシリコーン樹脂である、請求項1または 2に記載のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、スタッドレスタイ ヤ用トレッドゴム組成物に関する。

[00002]

【従来の技術】スパイクタイヤによる粉塵公害を防止するために、スパイクタイヤの禁止が法制化され、寒冷地ではスパイクタイヤに代わってスタッドレスタイヤが使用されている。スタッドレスタイヤは、改良の結果、雪上においてはスパイクタイヤに近いグリップ性(制動性能)を有するものが開発され、使用されている。しかし、氷上(凍結路面)においては、路面の状態によっては、スパイクタイヤと比べてグリップ性が劣る場合もあり、さらなる改善が求められている。

【0003】 氷上におけるグリップ性を向上させるためには、トレッドと路面との間の摩擦力のうち、粘着摩擦力や掘り起こし摩擦力を向上させる必要がある。粘着摩擦力や掘り起こし摩擦力を向上させる試みとして、スタードを構成したスタッドレスタイヤは、発泡ゴムでトレッドを構成したスタッドレスタイヤは、発泡孔によるる、変になりで掘り起こし摩擦力を増大させることを図った場がある。といてお着摩擦力を増大させることを図った場がある。といてなる。しかし、このスタッドレスタイヤでは、粘着摩擦泡を増大させることを図った場がある。発泡率の増大は、トレッド全体の軟化につながり、ひいては非質地での運動性能や耐摩耗性能の低下の原因となる。

【0004】また、特開平2-167353号公報には、セルロース物質を含有する粉体加工品を配合したゴム組成物でトレッドを構成した空気入りタイヤが開示されている。このタイヤに使用される前記ゴム組成物に含まれるセルロース粉体は、ゴム成分と化学的結合を形しため、トレッド表面に析出し、走行中に脱落孔を生じる。この脱落孔は、前記発泡孔と同様に、粘着摩擦力や掘り起こし摩擦力の増大に寄与し得る。また、前記セルロース粉体は、トレッド表面に析出して脱落するまではゴム中の添加剤として存在するため、前記発泡ゴムの場合と異なり、トレッドゴムの軟化を招くこともなく、非積雪地での耐久性の低下を招くこともな

い。しかし、前記セルロース粉体では、表面を粗くすればするほど、水膜除去、掘り起こし摩擦力の向上がみられるものの、実接触面積が減少し、粘着摩擦力が低下し、摩擦力を高めるのにも限界がある。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、氷上面でのグリップ性に優れたスタッドレスタイヤを得ることのできるトレッドゴム組成物を提供することにある。 【0006】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、前記課 題を解決するために鋭意検討した結果、撥水性の高いジ メチルボリシロキサンを主成分とするシリコーン系高分 子をトレッドゴム成分に添加することにより、氷上にお ける粘着摩擦力や掘り起こし摩擦力が増大し、氷上にお けるグリップ性が向上することを見出した。シリコーン 系高分子は、他のゴム成分と化学的結合を形成しないた め、トレッド表面に析出しやすい。シリコーン系高分子 は撥水性が極めて高いため、トレッド表面に析出したシ リコーン系高分子が凍結路面でトレッド面と路面との間 に存在する水膜を除去するので、粘着摩擦力が増大す る。また、トレッド表面に析出したシリコーン系高分子 は、走行中に脱落して脱落孔を生じ、この脱落孔が前記 発泡孔と同様に粘着摩擦力と掘り起こし摩擦力の増大に 寄与する。本願発明者らは、このような知見から、本発 明に到達した。

【0007】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムのうちの少なくとも1種からなるジエン系ゴム100重量部と、シリコーン系高分子0.5~40重量部と、を含む。

【0008】前記シリコーン系高分子は、100μm以下の平均粒子径を有することが好ましい。前記シリコーン系高分子はシリコーンゴムおよび/またはシリコーン樹脂であると好ましい。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムのうちの少なくとも1種からなるジエン系ゴム、シリコーン系高分子とを含む。

【ジエンゴム系】本発明で用いられるジエン系ゴムは、 天然ゴムおよびジエン系合成ゴムからなる群の中から選 ばれた少なくとも1種である。前記ジエン系合成ゴムの 具体例としては、特に限定されるわけではないが、スチ レン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(B R)、イソブレンゴム(IR)、イソブレンーイソブチ レンゴム(IIR)、ハロゲン化プチルゴム(X-II R)等を挙げることができる。ジエン系ゴムは1種の み、または、必要に応じて2種以上を使用することができる。

〔シリコーン系高分子〕シリコーンとは、有機珪素化合物の重合体から作られたものの総称である。シリコーン

【0011】シリコーン系高分子の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、0.5~40重量部、好ましくは1~20重量部である。0.5重量部より少ないと、配合による効果はほとんどない。40重量部を超えると、補強性や耐摩耗性が低下するとともに、コストが高くなり過ぎることがある。シリコーン系高分子が、シリコーンゴムおよび/またはシリコーン樹脂であると好ましく、いずれかの単独であってもよく、両者を併用してもよい。以下にこれらを詳しく述べる。

シリコーンゴム

シリコーンゴムは、たとえば、オルガノボリシロキサンに加硫剤を混練後、加熱加硫によって弾性体を得るミラブル型シリコーンゴムと、加硫前は液状である液状シリコーンゴムとに大別されるが、本発明ではいずれを用いてもよい。さらに、液状シリコーンゴムは、たとえば、室温付近で放置して弾性体となる室温加硫型シリコーンゴム(RTVゴム)と、100℃近辺で弾性体となる低温加硫型シリコーンゴム(LTVゴム)とに分けることができる。

【0012】ミラブル型シリコーンゴムは、たとえば、高重合度の鎖状ポリオルガノシロキサン(生ゴム)を主原料とし、これにシリカ系補強性充填剤、増量用充填剤、分散促進剤、添加剤(耐熱向上剤、内部雕型剤、顔料等)等を配合したゴムコンパウンドに、加硫剤を混練して加熱硬化するタイブのシリコーンゴムである。なお、生ゴムとしては、たとえば、メチルビニルシリコーン等を挙げることができ、ビニル基は加硫特性と密接に関係している。ミラブル型シリコーンゴムは、非常に高価であるが、撥水性、高温および低温での特性や、電気特性等に優れているため、耐熱ホース、医療用品等に用いられている。

【0013】液状シリコーンゴムの中でも、たとえばRTVゴムは、シロキサンを含む柔らかいペースト状または半流動体の成分を室温付近で硬化させるものある。RTVゴムを分類すると、たとえば、空気中の水分と反応する1液型RTVゴムと、シロキサンを含む成分と硬化剤とを混合して反応を開始させる2液型RTVゴムとがあり、本発明でシリコーンゴムとしてRTVゴムを使用

する場合は、1 液型、2 液型のいずれであってもよい。 【0014】1 液型RTVゴムは、主成分のシラノール (Si-OH) と、架橋剤 (Si-X) との縮合反応に よってシロキサン結合を形成し硬化する。架橋剤として は、たとえば、アセトキシシラン、オキシムシラン、アルコキシシラン、アミノシラン、アミドシラン等を挙げることができる。これらがシラノールと反応すると、酢酸、オキシム、アミン等が副生することになる。

【0015】2液型RTVゴムは、硬化反応機構によって、縮合型と付加型に分類される。縮合型は上記縮合反応によって進行する。また、付加型は、ビニルシロキサン等の分子内に2重結合を有するシロキサンとSi-H結合を有するシロキサンとを、白金化合物等を触媒に用いて、付加反応(ヒドロシリル化反応)させることによって、シロキサン鎖同士が架橋する。

シリコーン樹脂

シリコーン樹脂は、長鎖状ポリシロキサンの液状物を加熱処理することで、ポリシロキサン中に残存する水酸基同士を縮合して、鎖状分子間に三次元的な網目構造のシロキサン結合を形成させて得られる熱硬化性樹脂であり、シリコーン樹脂を形成する主な構造単位は(CH_3) $_2$ SiOである。シリコーン樹脂は、非常に高価であるが、撥水性や耐熱性等に優れているため、耐熱塗料、接着剤等に用いられている。

【0016】上記シリコーン樹脂では、水酸基同士を縮合することによって三次元的な網目構造となっているが、上述のヒドロシリル化反応、シロキサン中のアルケニル基等の2重結合に係わる付加重合反応等で三次元的な網目構造が形成されているシリコーン樹脂であってもよい。

〔その他の成分〕本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、これをスタッドレスタイヤに使用した時に十分な硬度を得るために、カーボンブラックを含むものであってもよい。

【0017】トレッドゴム組成物中のカーボンブラックの配合量は特に限定はなく、ジエン系ゴム100重量部に対して、カーボンブラックの配合量は、ジエン系ゴム100重量部であるのが好ましい。カーボンブラックの配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、さらに好ましくは40~60重量部、最も好ましくは40~50重量部である。カーボンブラックの配合量が少なすぎると、耐摩耗性、耐クラック性が劣る傾向がある。カーボンブラックの配合量が多すぎると、得られたタイヤはゴムが硬化し、使用中に発熱する傾向がある。

【0018】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物には、必要に応じて、具体的には、ナフテン系ブロセスオイル等の軟化剤;イオウ、不溶性イオウ、硫黄化合物等の加硫剤;酸化亜鉛、ステアリン酸等の加硫助剤;メルカプトベンゾチアゾール(MBT)、ベンゾチアジルジスルフィド(MBTS)、N-tert-ブ

チルー2ーベンゾチアゾリルスルフェンアミド(TBBS)、Nーシクロヘキシルー2ーベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS)等のチアゾール系促進剤からなる加硫促進剤;有機繊維;発泡剤;老化防止剤;ワックス等の添加剤を配合することができる。トレッドゴム組成物中のこれらの添加剤の配合量は、特に制限はなく、適宜使用することができる。

【0019】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物の製造方法としては、公知の方法を適用することができる。上記各成分を、たとえば、パンパリーミキサー等の混練機を用いて、通常の方法、条件で混練することによって得られる。なお、混練温度は120~180℃であるのが好ましい。スタッドレスタイヤは、以上説明したスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物を成形加硫して得られる。

[0020]

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例および比較例 を示すが、本発明は下記実施例に限定されない。

【0021】〈評価方法〉

1. ゴム硬度

JIS K6301に規定された方法に従って、0 $^{\circ}$ Cにおけるゴム硬度Hs(JIS-A)を測定した。

2. 氷上制動停止距離

トレッドゴム組成物を用いてスタッドレスタイヤを製造した(185/70R14)。これらのタイヤを排気量 2000ccの前輪駆動(FF車)方式の国産車に装着し、時速 30km/hで走行時に急停止させて停車するまでに要した氷上の停止距離を測定した。比較例A1の停止距離を100として、他の比較例および実施例の値を指数で表示した。この指数が大きい程、制動性に優れていることを意味する。

[0022]

試験場所 : スケートリンク 気温 : 2℃

3. 耐摩耗性

岩本製作所製のランボーン摩耗試験機を用い、荷重2.5 kg、スリップ率20%および40%の条件下で試験片の摩耗を測定した。両スリップ率での平均値を求め、比較例A1を100として、他の比較例および実施例の値を摩耗指数として表示した。摩耗指数が大きい程、耐摩耗性に優れる。

[0023]

【表1】

			3	夹 施 4	列 A	
		1	2	3	4	5
	天然ゴム	8 0	8 0	8 0	80	8 0
	プタジエンゴム	20	20	2 0	2 0	20
トレ	カーボンブラック	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
ツドゴ	シリコーンゴム(1)	0. 5	1	5	10	20
ム組	シリコーンゴム(2)	· -			_	
成物	プロセスオイル	20	20	18	1 6	1 3
の配	ワックス	2	2	2	2	2
合	老化防止剤	1	1	1	1	1
重量	ステアリン酸	4	4	4	4	4
部	亜鉛華	3	3	3	3	3
:	硫黄	1. 0	1. 0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
性能評価	JIS A 硬度(0℃)	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
	氷上制動	102	104	109	115	118
	耐摩耗性	100	9 7	9 4	8 9	8 4

[0024]

【表 2】

		実施例	Α	比	較例	A
		6	7	1	2	3
	天然ゴム	8.0	60	8 0	8 0	6 0
	プタジエンゴム	20	2 0	2 0	20	20
レレ	カーボンプラック	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
グド	シリコーンゴム(1)	40			0. 25	50
ች ላ ፣	シリコーンゴム(2)		10			
組成	プロセスオイル	5	16	20	20	
物の	ワックス	2	2	2	2	2
配合	老化防止剤	1	1	1	1	1
重	ステアリン酸	4	4	4	4	4
量部)	亜鉛華	3	3	3	3	3
	硫黄	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
性的	JIS A 硬度(0℃)	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
能評価	氷上制動	119	116	100	100	119
	耐摩耗性	7 0	8 0	100	100	6 1

[0025] ブタジエンゴム:日本合成ゴム(株) 製の BR10。

カーボンブラック: 東海カーボン (株) 製のN 2 2 0。 シリコーンゴム (1): 東レダウコーニングシリコーン (株) 製の平均粒子径 3 μ mのトレフィルE 5 0 0。 シリコーンゴム (2): 東レダウコーニングシリコーン (株) 製の平均粒子径 7 0 μ mのトレフィルE 8 5 0。 [0026] プロセスオイル: 出光興産 (株) 製のダイアナプロセス P S 3 2。

ワックス:大内新興化学(株)製のサンノックワックス。

老化防止剤:精工化学社製のオゾノン6 C。

ステアリン酸:日本油脂(株)製。

亜鉛華:東邦亜鉛(株)製。

[0027] 硫黄:鶴見化学(株) 製。

加硫促進剤:大内新興化学社製のノクセラーNS。 〈評価結果〉実施例A1~A6と比較例A1との比較から、シリコーンゴムの添加量の増加に従って、氷上性能

が向上し、逆に耐摩耗性能が低下することがわかる。 [0028]シリコーンゴムの添加量がジエン系ゴム1 00重量部に対して40重量部より多い(比較例A3) と、耐摩耗性能が著しく低下してしまうことがわかる。 シリコーンゴムの添加量がジエン系ゴム100重量部に 対して0.5重量部より少ない(比較例A2)と、氷上性能の向上効果が得られないことがわかる。実施例A4と実施例A7との比較から、シリコーンゴムの平均粒子径を大きくすると、耐摩耗性能が低下することがわかる。

[0029]以上のように、実施例では、耐摩耗性能の 低下を最小限に抑えながら、氷上性能が向上することが わかる。

(実施例 $B1 \sim B7$ および比較例 $B1 \sim B3$) 実施例 A1 と同様にして、下記の表 3 および表 4 に示した配合でパンパリーミキサーを用いて 150 で 5 分間混練してトレッドゴム組成物を調製した。得られたトレッドゴム組成物を 170 で 10 分加硫したゴムサンブルについて、上記評価方法で性能を評価した。その結果を表 3 および表 4 に併記した。

[0030] 氷上制動停止距離については、比較例B1の停止距離を100として、他の比較例および実施例の値を指数で表示した。また、耐摩耗性についても、同様に、比較例B1を100として、他の比較例および実施例の値を摩耗指数として表示した。

[0031]

【表 3】

			美	施多	B	
		1	2	3	4	5
	天然ゴム	8 0	8 0	8 0	8 0	8 0
	ブタジエンゴム	2 0	2 0	2 0	20	20
トレ	カーポンプラック	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
ッギゴ	シリコーン樹脂(1)	0. 5	1	5	10	20
A	シリコーン樹脂(2)				.—	
組成	プロセスオイル	20	20	2 1	2 2	2 4
物の日	ワックス	2	2	2	2	2
配合	老化防止剤	1	1	1	1	1
重	ステアリン酸	4	4	4	4	4
岳部)	亜鉛華	3	3	3	3	3
	硫黄	1. 0	1.0	1.0	1. 0	1.0
	加硫促進剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
性能評価	JIS A 硬度(0℃)	6.5	5 6	5 5	5 5	5 5
	氷上制動	102	103	106	108	111
	耐摩耗性	9 9	98	9 5	9 1	8 6

[0032]

【表4】

		実施的	d B	此	較 例	В
		6	7	1	2	3
	天然ゴム	80	60	80	8 0	60
,	ブタジエンゴム	20	20	20	20	20
トレ	カーポンプラック	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
ッドゴ	シリコーン樹脂(1)	40			0. 25	5 0
ム組	シリコーン樹脂(2)		10			
成	プロセスオイル	2 8	2 2	20	20	30
物の日	ワックス	2	2	2	2	2
配合	老化防止剤	1	1	1	1	1
重量	ステアリン酸	4	4	4	4	4
(報)	亜鉛華	3	3	3	3	3
	硫黄	1. 0	1.0	1.0	1.0	1.0
	加硫促進剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0. B
性能評価	JIS A 硬度(0℃)	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
	氷上制動	113	109	100	100	114
	耐摩耗性	7 9	8 7	100	99	6 9

【0033】シリコーン樹脂(1): 東芝シリコーン (株) 製の平均粒子径0. 5 μ mのトスパール105。シリコーン樹脂(2): 東芝シリコーン(株) 製の平均粒子径12. 0 μ mのトスパール3120。(なお、これ以外の成分は、表1および表2のものと同じものを使

用した。)

<評価結果>実施例B1~B6と比較例B1との比較から、シリコーン樹脂の添加量の増加に従って、氷上性能が向上し、逆に耐摩耗性能が低下することがわかる。 【0034】シリコーン樹脂の添加量がジエン系ゴム1 00重量部に対して40重量部より多い(比較例B3)と、耐摩耗性能が著しく低下してしまうことがわかる。シリコーン樹脂の添加量がジエン系ゴム100重量部に対して0.5重量部より少ない(比較例B2)と、氷上性能の向上効果が得られないことがわかる。実施例B4と実施例B7との比較から、シリコーン樹脂の平均粒子径を大きくすると、耐摩耗性能が低下することがわかる。

【0035】以上のように、実施例では、耐摩耗性能の

低下を最小限に抑えながら、氷上性能が向上することが わかる。

[0036]

【発明の効果】本発明のスタッドレスタイヤ用トレッドゴム組成物は、補強性の低下を最小限に抑えながら、氷上において、大きな摩擦力を発生させ、グリップ性に優れたスタッドレスタイヤを提供することができる。シリコーン系高分子の平均粒子径が100μm以下であると、補強性の低下がより少ない。